

П.А. БИЛЫМ, канд. хим. наук, УГЗУ, г. Харьков

ДИАМИНОДИНАФТИЛЫ – ОТВЕРДИТЕЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭПОКСИДОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬЮ

Розглянуто застосування діамінодінафтилів у якості затверджувачів епоксидних смол. Показано, що термічна стабільність отриманих сітчастих полімерів визначається положенням аміногруп у молекулі дінафтилу.

Application of diaminodinaftil as epoxy pitches hardeners is considered. It is shown that thermal stability of the received mesh polymers defined by position of amino groups in dinaftil molecule.

Одним из важнейших направлений при разработке полимерных композиционных материалов, работающих в экстремальных условиях, является правильный выбор матричного связующего, обеспечивающего повышенную тепловую и термическую стойкость. Несмотря на достигнутые существенные успехи в создании научных основ синтеза новых полимерных материалов с улучшенным комплексом тепловых свойств, вопрос о применении традиционных, многотоннажных связующих с повышенной термостабильностью остается открытым. Среди таковых особое место занимают полиэпоксиды, модификацию которых можно осуществлять как применением олигомерной основы (смолы), так и отверждающим агентом [1].

Ранее сообщалось, что применение эпоксидированных динафтолов, в частности 4,4'-диокси-1,1'-динафтила, как основы фенольных преконденсатов позволило достигнуть температуры стеклования более 170 °С и снизить показатели горючести [2].

В результате обширных экспериментальных данных установлено, что прочностные показатели и теплостойкость полимеров зависят от плотности поперечных сшивок. Причем ее величину можно регулировать как изменением удельной функциональности отвердителя, так и расстоянием между его реакционными центрами в молекуле [3]. В связи с этим представляло интерес оценить реакционную способность ароматических аминов нафталинового типа, а также рассмотреть возможность их применения для получения полиэпоксидов с повышенной термостабильностью.

Объектами исследования служили реакционноспособные системы на

основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 (эпоксидное число – 21,47) и различных по строению отвердителей основного типа – диаминодинафтилов.

Ряд диаминодинафтилов представлен следующими соединениями: 4,4'-Диамино-1,1'-бинафтил (I), 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтил (II), 4,4'-Диамино-1,1'-бинафтометил (III) полученные по методике [4] и N,N'-Ди(2-нафтил)-п-фенилендиамин (IV), 4,4'-диамино-3,3'-диметил-1,1'-бинафтил (V), выпускаемые по ТУ 6-09-11-1450-80 и ТУ 6-09-2389-72, соответственно.

Отвердитель перед совмещением с эпоксидным олигомером предварительно растворяли в ацетоне и выдерживали в течение суток.

Далее 10 %-ный раствор отвердителя порциями вводили в эпоксидный олигомер до расчетного стехиометрического соотношения и тщательно перемешивали под вакуумом. Полученный преконденсат заливали в формы и отверждали. Режим отверждения подбирался индивидуально для исследуемых систем и зависел от реакционной способности применяемого отверждающего агента.

В таблице приведены характеристики отверждения системы на основе олигомера ЭД-20 и диаминодинафтилов.

Таблица

Характеристики процесса отверждения эпоксидианового олигомера ЭД-20
диаминодинафтилом

Диаминодинафтил	Химический сдвиг протонов аминогруппы, м.д. *	Константа ионизации аминогруппы**		Температура начала реакции, °С ***	Пиковая температура экзотермической реакции, °С ***	Выход золя, %
		pKa ₁	pKa ₂			
Соединение (I)	5,4	4,41	3,11	270	120	6,2
Соединение (II)	5,3	4,37	2,97	310	160	8,9
Соединение (III)	5,1	4,38	3,05	285	120	6,4
Соединение (IV)	5,05	4,32	3,17	295	155	9,4
Соединение (V)	4,85	4,11	2,98	230	110	7,1

Примечание: * – на спектрометре, растворитель ДМСО; ** – потенциометрическим титрованием в водно-диоксановой смеси методом Нойеса [5]; *** – методом ДТА, скорость нагрева 5 град/мин.

Исходя из характеристических температур начала реакции сшивки полиэпоксида преконденсаты отверждали по следующему режиму: 100 °С – 1 час + температура начала реакции – 5 часов + 180 °С – 3 часа + 200 °С – 5 часов.

При этом степень отверждения блочных образцов составляла > 90 % (по выходу золя).

Как видно из данных, представленных в таблице наличие и положение аминогрупп в молекуле динафтилов не оказывает существенное влияние на процесс отверждения эпоксидного олигомера.

В целом начало реакции сшивки реакционной системы происходит при температурах близких к 120 °С.

Исключением из общего действия отверждающих агентов можно отнести к 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтилу и N,N'-Ди(2-нафтил)-n-фениленди-амину. В их присутствии температуры активации реакции полиприсоединения возрастает в среднем на 40 °С.

Результаты оценки реакционной способности 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтила и N,N'-Ди(2-нафтил)-n-фенилендиаминa, не коррелируют ни с величиной химического сдвига протона аминогрупп, ни с константами их ионизации.

Очевидно, в данном случае существенную роль играют стерические факторы, обусловленные: для 2,2'-Диамино-1,1'-бинафтила – орто-положением аминогрупп по отношению к мостиковой связи, а для N,N'-Ди(2-нафтил)-n-фенилендиаминa – ограниченной подвижностью шарнирных групп вторичного амина в его молекуле.

Изучение термической стабильности полученных сетчатых полимеров показало, что она зависит от структурных особенностей используемых отвердителей.

Из полученных данных (рисунок) видно, что для полиэпоксидов, отвержденных диаминами с пониженной реакционной способностью (соединения II и IV), наблюдается минимальная потеря массы в ходе нагрева при 230 °С. Причем, контур кривых потери массы аналогичен.

Это объясняется идентичностью прохождения, на начальном этапе, процесса дополнительной сшивки, а в последствии – деструкционно-окислительными процессами разложения полиэпоксидa.

Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами гель-золь анализа для соединений II и IV, представленными на рисунке и таблице.

Таким образом, диаминодинафтилы обладающие пониженной реакционной способностью при отверждении эпоксидианового олигомера способны обеспечивать повышенную термостабильность сетчатого полимера.

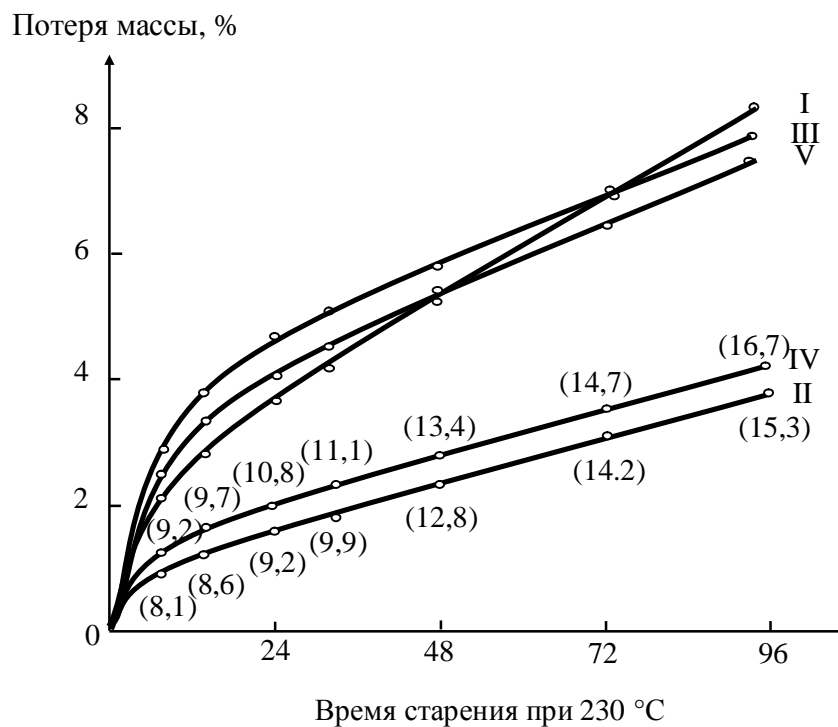


Рисунок – Зависимость потери массы полиэпоксида от времени выдержки при повышенной температуре.

Кривые I – V соответствуют применяемому диаминодинафтилу согласно данным таблицы. В скобках – показатели золь-фракции для полиэпоксидов, отвержденных соединениями II и IV.

Благодаря такому сочетанию технологического и эксплуатационного показателя они могут найти применение при изготовлении термостойких композитных материалов из препрегов по способу «сухого» формования.

Список литературы: 1. Чернин И.З. Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М.: Химия, 1982. – 232 с. 2. Пат. U 200803048 Украина, МПК (2006) C08J 5/00. Стеклопластик / Билым П.А., Афанасенко К.А., Михайлюк А.П., Олейник В.В.; заявитель и патентообладатель УГЗУ; заявл. 11.03.2008; опубл. 15.08.08. 3. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров / И.И. Перепечко. – М.: Химия, 1973. – 296 с. 4. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда / Н. Доналдсон. – М.: Госхимиздат, 1963. – 656 с. 5. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сержент. – М., – Л.: Химия, 1964. – 179 с.

Поступила в редколлегию 17.11.09